

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/002227

International filing date: 03 March 2005 (03.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: EP
Number: 04 005 219.3
Filing date: 05 March 2004 (05.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 March 2005 (21.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

04005219.3

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 04005219.3
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 05.03.04
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Umicore AG & Co. KG
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau-Wolfgang
ALLEMAGNE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Membran-Elektroden-Einheit

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

H01M/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PL PT RO SE SI SK TR LI



Umicore AG & Co. KG
Standort Wolfgang
Fuel Cells
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau-Wolfgang
Deutschland

Membran-Elektroden-Einheit

EPO - Munich
51
05. März 2004

Die Erfindung betrifft eine Membran-Elektroden-Einheit zum Einsatz in einer Membran-Brennstoffzelle. Die neuen Membran-Elektroden-Einheiten (MEEs) enthalten Gasverteilersubstrate auf der Anoden- und Kathodenseite, die unterschiedliche Porositäten (bzw. ein unterschiedliches Porenvolumen) aufweisen. Sie sind vorzugsweise für den Einsatz in Polymer-Elektrolyt-Membran-("PEM")-Brennstoffzellen geeignet, die mit befeuchteten und unbefeuchteten Arbeitsgasen (Wasserstoff, Reformatgas oder Luft) betrieben werden.

10 Brennstoffzellen wandeln einen Brennstoff und ein Oxidationsmittel örtlich voneinander getrennt an zwei Elektroden in Strom, Wärme und Wasser um. Als Brennstoff kann Wasserstoff, ein wasserstoffreiches Gas oder Methanol, als Oxidationsmittel Sauerstoff oder Luft dienen. Der Vorgang der Energieumwandlung in der Brennstoffzelle zeichnet sich durch einen besonders hohen Wirkungsgrad aus. Aus diesem Grunde gewinnen

15 Brennstoffzellen in Kombination mit Elektromotoren erhebliche Bedeutung als Alternative für herkömmliche Verbrennungskraftmaschinen. Sie werden aber auch zunehmend für stationäre und portable Anwendungen eingesetzt. Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle ("PEM"-Brennstoffzelle) zeichnet sich durch eine kompakte Bauweise, eine hohe Leistungsdichte sowie einen hohen Wirkungsgrad aus. Die Technologie der Brennstoffzellen ist in der Literatur ausführlich beschrieben, siehe zum Beispiel K. Kordes und G. Simader, "Fuel Cells and their Applications", VCH Verlag Chemie, Weinheim (Deutschland) 1996.

20

Ein PEM-Brennstoffzellenstapel besteht aus einer stapelweisen Anordnung („Stack“) von einzelnen PEM-Brennstoffzellen, welche wiederum aus Membran-Elektroden-

25 Einheiten ("MEE"s) bestehen, zwischen denen sogenannte bipolare Platten zur Gaszufuhr und Stromleitung angeordnet sind. Zur Erzielung einer bestimmten Zellspannung können eine Vielzahl einzelner PEM-Brennstoffzellen hintereinandergestapelt werden. Eine Membran-Elektroden-Einheit besitzt in der Regel fünf Lagen und besteht aus einer ionenleitenden Membran, die auf beiden Seiten mit Katalysatorschichten, den Elektro-

30 roden, versehen ist. Eine der Katalysatorschichten ist als Anode für die Oxidation von Wasserstoff und die zweite Katalysatorschicht als Kathode für die Reduktion von Sauerstoff ausgebildet. Auf die Elektrodenschichten werden dann zwei Gasverteilersubstrate (auch Gasdiffusionslagen, engl. "gas diffusion layers" ("GDLs") genannt) aus Kohlefaserpapier oder -gewebe aufgebracht, welche einen guten Zugang der Reaktions-

gase zu den Elektroden und eine gute Ableitung des Zellenstroms ermöglichen. Die Gasverteilersubstrate können aus porösen, elektrisch leitfähigen Materialien wie Kohlefaserpapier, Kohlefaservlies, Kohlefasergewebe, Metallnetzen, metallisiertem Fasergewebe und ähnlichem bestehen.

- 5 Zur gasdichten Abdichtung der MEE beim Einbau in Brennstoffzellenstapel (Stacks) kann die MEE im Randbereich weiterhin Dichtungsmaterialien und gegebenenfalls Verstärkungsmaterialien oder Schutzfilme enthalten.

- Anode und Kathode enthalten Elektrokatalysatoren, die die jeweilige Reaktion (Oxidation von Wasserstoff beziehungsweise Reduktion von Sauerstoff) katalytisch unterstützen. Hierzu kommen in der Regel edelmetallhaltige Katalysatoren zum Einsatz, die fein verteilte Edelmetalle wie beispielsweise Platin, Palladium, Ruthenium, Gold oder Kombinationen davon enthalten. Bevorzugt sind rußgeträgerte Katalysatoren des Typs Pt/C oder PtRu/C, die fein verteiltes Platin bzw. Platin/Ruthenium auf einer leitfähigen Rußoberfläche aufweisen. Typische Edelmetallbeladungen der katalysatorbeschichteten
- 10 Membranen ("CCMs") liegen auf der Anodenseite bei 0,1 bis 0,5 mg Pt/cm², auf der Kathodenseite bei 0,2 bis 1 mg Pt/cm². Auf der Anodenseite kommen für den Betrieb mit Reformatgas spezielle PtRu-haltige Katalysatoren zum Einsatz.

- Zwischen den fünflagigen MEEs sind bipolare Platten angebracht (auch "Separatortplatten" genannt), die in der Regel aus leitfähigem Graphit gefertigt sind und Kanäle
- 20 für die Gaszufuhr und -ableitung aufweisen.

- Die ionenleitende Membran besteht vorzugsweise aus protonenleitenden Polymermaterialien. Besonders bevorzugt wird ein Tetrafluorethylen-Fluorvinylether-Copolymer mit Säurefunktionen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, verwendet. Ein solches Material wird zum Beispiel unter dem Handelsnamen Nafion[®] von E.I. DuPont vertrieben. Es
- 25 sind jedoch auch andere, insbesondere fluorfreie Ionomermaterialien, wie sulfonierte Polyetherketone oder Arylketone oder Polybenzimidazole verwendbar.

- Für den breiten kommerziellen Einsatz von PEM-Brennstoffzellen im mobilen, stationären und portablen Bereich ist eine weitere Verbesserung der elektrochemischen Zellenleistung sowie eine deutliche Verminderung der Systemkosten notwendig. Eine herkömmliche PEM-Brennstoffzelle wird im voll befeuchteten Modus betrieben. Bei einer
- 30 Zelltemperatur von beispielsweise 75°C werden dabei die Anode bei 75°C und die Kathode bei 75°C befeuchtet ("gesättigter Betrieb"). Anode und Kathode können auch bei höheren Temperaturen befeuchtet werden. In diesem Fall spricht man von "übersättig-

tem" Betrieb. Neben der Zufuhr von Wasserstoff zur Anode muss das Ionomermaterial der Anode ständig durch Wasserdampf (Befeuchtungswasser) befeuchtet werden, um eine optimale Protonen-Leitfähigkeit zu gewährleisten. Das an der Kathode gebildete Wasser (Reaktionswasser) muss kontinuierlich abgeführt werden, um eine Flutung des Porensystems der Kathode und damit eine Behinderung der Versorgung mit Sauerstoff zu vermeiden.

Eine erhebliche Vereinfachung des Systems kann erzielt werden, wenn die Brennstoffzelle mit unbefeuchteten Brenngasen betrieben wird. Bei dieser Fahrweise entfallen die Vorrichtungen zur (externen) Befeuchtung der Gase auf der Kathoden- und auf der Anodenseite, was zu einer erheblichen Miniaturisierung des Systems führt. Da in der Regel solche Befeuchter auch teuer sind, wird eine deutliche Kostenreduktion erzielt.

Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bedeutet der Ausdruck "Betrieb mit unbefeuchteten Gasen", dass die Brennstoffzelle mit Arbeitsgasen betrieben wird, die nicht durch externe Vorrichtungen zusätzlich befeuchtet werden, d.h. die einen Wassergehalt besitzen, der demjenigen des Ausgangs- bzw. des Verwendungszustandes entspricht. Beispielsweise fällt darunter auch der Betrieb der Brennstoffzelle mit einem wasserstoffhaltigen Reformatgas, das mit einem geringfügigen Wassergehalt aus dem Reformer kommt und direkt in die Brennstoffzelle geleitet wird. Maßgeblich ist, dass ein externer Befeuchter hierbei entfällt. Geeignete Arbeitsgase für die Brennstoffzelle sind Wasserstoff bzw. wasserstoffhaltige Gasmischungen auf der Anodenseite sowie Luft, Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltige Gasmischungen auf der Kathodenseite.

Die "trockene" Betriebsweise der PEM-Brennstoffzelle bringt jedoch erhebliche Probleme mit sich, weil es dabei zur Austrocknung der Katalysatorschichten und der ionenleitenden Membran kommen kann. Da für die Protonenleitung von der Anode zur Kathode durch die Ionomermembran grundsätzlich Wasser zur Verfügung stehen muß, bewirkt die Austrocknung der Membran einen erheblichen Leistungsabfall der Brennstoffzelle selbst. Des weiteren wird die Membran geschädigt, so dass eine geringe Alterungsstabilität resultiert. Diese Probleme sind im Stand der Technik bekannt.

Die WO 00/19556 beschreibt ein Verfahren zum Betrieb von PEM-Brennstoffzellen, bei dem die Reaktionsgase nicht befeuchtet werden müssen, wenn auf der Kathodenseite eine hydrophobe Schicht eingesetzt wird, die eine geringere Porengröße aufweist als die entsprechende Schicht auf der Anodenseite. Die Kathodeneinheit besteht aus einer hydrophoben, mikroporösen Aerogel- bzw. Xerogelschicht, auf die ein Platinkatalysator aufgebracht ist. Dadurch wird der Wasserdurchtritt auf die Kathode verhindert

und das Reaktionswasser über die Anode entfernt. Die Porengrößen auf der Anodenseite werden mit kleiner/gleich 10 μm , auf der Kathode mit kleiner/gleich 30 nm angegeben.

5 Aus der EP 569 062 B1 ist eine Membran-Elektroden-Einheit (MEE) bekannt, bei der auf einer Ionomermembran zwei katalytisch aktive kathoden- und anodenseitige Elektrodenschichten aufgetragen sind. Dabei ist die anodenseitige Elektrodenschicht relativ hydrophiler als die kathodenseitige und weist eine höhere Porengröße auf (Porengröße Anode: 9 bis 11 nm gegenüber Porengröße Kathode: 6 bis 8 nm). Dies bedeutet, dass die Kathodenseite hydrophober (d.h. weniger hydrophil) ist und eine geringere Porengröße aufweist, was ein geringeres Porenvolumen impliziert.

10 Es war die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Membran-Elektroden-Einheiten bereitzustellen, die beim Betrieb mit befeuchteten und insbesondere unbefeuchteten Gasen eine verbesserte Leistung aufweisen.

15 Diese Aufgabe wird durch eine Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 1 gelöst.

20 Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung haben überraschenderweise festgestellt, dass die Leistung einer PEM-Brennstoffzelle deutlich verbessert wird, wenn Membran-Elektroden-Einheiten (MEEs) verwendet werden, die auf der Anoden- bzw. Kathodenseite verschiedene Gasverteilersubstrate enthalten. Es hat sich gezeigt, dass die Gasverteilersubstrate auf der Kathodenseite eine höhere Porosität (bzw. ein höheres Porenvolumen) aufweisen sollten als diejenigen auf der Anodenseite. Der beobachtete Effekt ist besonders auffällig beim Betrieb der PEM-Brennstoffzelle mit unbefeuchteten Gasen (d. h. in trockenen Betrieb), er ist aber auch sichtbar im konventionellen Betrieb, bei dem die Arbeitsgase auf dem Niveau der Zelltemperatur befeuchtet sind.

25 Die Messung der Porosität wird mit Hilfe der Quecksiber-Porosimetrie nach DIN 66133 durchgeführt. Die Hg-Porosimetrie ermöglicht die Bestimmung des Gesamtporenvolumens V in porösen Festkörpern ab einer Porengröße von etwa 2 nm. Erfasst werden dabei die Mikroporen (Porendurchmesser D grösser 50 nm) sowie die Mesoporen (Porendurchmesser 2 bis 50 nm). Die Methode liefert einen integralen Wert für V über den gesamten Porengrößenbereich. Das Gesamtporenvolumen einer Gasverteilerschicht setzt sich dabei aus dem Porenvolumen des Substrates und dem Porenvolumen der Ausgleichsschicht (Microlayer) zusammen.

30

Zur weiteren Charakterisierung einer Gasverteilerschicht kann deren Luftdurchlässigkeit herangezogen werden. Zur Messung dieses Parameters wird ein Gurley-Densometer (Modell 4118, Fa. Gurley Instruments verwendet. Typische Werte für die Luftdurchlässigkeit der Gasverteilersubstrate mit hohem Porenvolumen liegen bei 0,3 bis 4,5 cm³/cm²s, typische Werte für die Luftdurchlässigkeit der Gasverteilersubstrate mit niedrigem Porenvolumen liegen bei 0,3 bis 1,1 cm³/cm² s.

Die erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheiten (MEEs) enthalten zwei verschiedene Gasverteilersubstrate (GDLs) auf der Anoden- und Kathodenseite, wobei diese jeweils ein unterschiedliches Gesamtporenvolumen V aufweisen. Für ein typisches Kathodengasverteilersubstrat auf der Basis eines graphitierten Kohlefaserpapiers (z.B. Sigracet 30 BC, Fa. SGL Carbon AG, Meitingen) liegt das Porenvolumen (je nach Grad der Hydrophobierung) typischerweise im Bereich von $V_{\text{Kathode}} = 1,0$ bis 2,5 ml/g. Das Porenvolumen des vergleichbaren Anodengasverteilersubstrates liegt im Bereich von $V_{\text{Anode}} = 0,5$ bis 2,0 ml/g.

Wie bereits beschrieben, werden in einer PEM-Brennstoffzelle besonders gute Leistungswerte erzielt, wenn die Kathodengasverteilersubstrate ein größeres Porenvolumen als die Anodengasverteilersubstrate besitzen. Damit lassen sich für die erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheiten in Hinblick auf das Gesamtporenvolumen V und den Quotienten Q die folgenden Bedingungen aufstellen:

$$V_{\text{Kathode}} > V_{\text{Anode}} \quad (1)$$

und weiterhin

$$Q = V_{\text{Kathode}} / V_{\text{Anode}} > 1 \quad (2)$$

Typische Werte für den Quotienten Q liegen im Bereich von 1,1 bis 2,5, vorzugsweise im Bereich von 1,2 bis 1,5.

Die erfindungsgemäße MEE mit hoch poröser Kathodengasverteilerstruktur und weniger poröser Anodengasverteilerstruktur zeigt eine Leistungsverbesserung (Leistungsdichte in mW/cm²) um fast 15 % gegenüber der umgekehrten Anordnung (vgl hierzu die Ergebnisse der elektrochemischen Tests in Tabelle 1 und Tabelle 2).

Die Befunde stehen im Gegensatz zur bisher bekannten Lehre, insbesondere zu WO 00/19556 und EP 569 062. Die Effekte dieser Leistungserhöhung sind noch nicht vollständig verstanden. Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass durch das höhere Po-

renvolumen (bzw. die größere Porosität) der Kathodenseite ein verbesserte Luftzufuhr zu den katalytisch aktiven Zentren der Kathodenschicht stattfinden kann und damit die Leistung verbessert wird. Jedoch sind auch andere Erklärungen möglich.

5 Die erzielte Verbesserung der PEM-Brennstoffzelle ist unabhängig vom Grad der Hydrophobierung (d.h. unabhängig vom PTFE-Gehalt) der Gasverteilerstrukturen und auch unabhängig vom Typ der eingesetzten katalysatorbeschichteten Membranen. Auch die Betriebsweise der PEM-Brennstoffzelle (ob mit Reformat/Luft, Wasserstoff/Luft, Wasserstoff/Sauerstoff etc) ist grundsätzlich ohne Einfluß.

10 Im allgemeinen liegt der Gehalt an Hydrophobierungsmittel (PTFE; PVDF; FEP etc) zwischen 5 und 40 Gew.% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Substrates). Für den unbefeuchteten Betrieb müssen beide Gasverteilersubstrate etwas stärker hydrophobiert werden, bevorzugt liegt der PTFE-Gehalt dann im Bereich zwischen 20 und 35 Gew.% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Substrates).

15 Die Hydrophobierung kann mit allen dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt werden. Gängig ist das Verfahren, wobei eine Teflondispersion (z.B. TF 5235; 63,8 % PTFE, Fa. Dyneon) mit destilliertem Wasser gemischt wird und die Kohlefaserpapiere dann in die hergestellte Teflondispersion eingetaucht werden. Dann wird das beschichtete Kohlefaserpapier bei 200°C mit einem Trockenofen getrocknet. Zum Verschmelzen/Sintern des aufgetragenen PTFEs können die Kohlefaserpapiere in einem Trockenofen bei über 300°C gesintert werden. Die dabei erhaltenen Kohlefaserpapiere weisen
20 nach dieser Behandlung typischerweise eine Massenbeladung im Bereich von 5 bis 40 Gew. % PTFE auf.

Nach der Hydrophobierung kann, wenn notwendig, die Beschichtung der Gasverteilersubstrate mit einer Ruß/PTFE - Ausgleichsschicht (einer sog. "Microlayer") erfolgen.
25 Die Microlayer bzw. Ausgleichsschicht enthält typischerweise leitfähigen Ruß und PTFE in beliebigen Zusammensetzungen. Sie kann mit gängigen Beschichtungsverfahren auf die Gasverteilersubstrate aufgebracht werden, beispielsweise durch Rakel- oder Druckverfahren. Hierfür werden Tintenformulierungen hergestellt, die zur Einstellung bzw. Erhöhung der Porosität auf Anoden - bzw. Kathodenseite Porenbildner wie beispielsweise Polyethylenoxide (PEO) oder Polyethylenwachse (PE) enthalten können.
30 Diese Materialien sind thermisch rückstandsfrei depolymerisierbar und lassen sich in verschiedenen Anteilen verwenden, um ein definiertes Porenvolumen der Microlayer nach dem Calzinierungsschritt einzustellen. Die Microlayer weist typischerweise eine

Schichtdicke von 5 bis 30 micron, bevorzugt 10 bis 20 micron und besonders bevorzugt von 10 bis 15 micron auf.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

5 Beispiel 1

Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit mit Gasverteilerstrukturen auf Kathoden- und Anodenseite ($V_{\text{Kathode}} > V_{\text{Anode}}$ / Betrieb mit befeuchteten Gasen)

10 Eine katalysatorbeschichtete Membran ("CCM"; Pt-Beladung Anode: 0,2 mg/cm², Pt-Beladung Kathode: 0,4 mg/cm², Membran: Nafion ® 112, Dicke 50 micron, aktive Fläche 50 cm²) wird auf der Kathodenseite mit einer Gasverteilerstruktur des Typs Sigracet GDL 31-BC (Fa. SGL Carbon AG, Meitingen; Hydrophobierung 5 Gew.% PTFE; mit Microlayer, Gesamtporenvolumen: $V = 2,06$ ml/g) und auf der Anodenseite mit einer Gasverteilerstruktur des Typs Sigracet 30-BC (Fa. SGL Carbon AG, Meitingen; Hydrophobierung 5 Gew.% PTFE, mit Microlayer, Gesamtporenvolumen $V = 1,75$ ml/g) verpresst, mit Dichtkomponenten versehen und in eine PEM-Brennstoffzelle mit einer aktiven Zellfläche von 50 cm² eingebaut. Die elektrochemische Prüfung erfolgt mit voll befeuchteten Gasen (Zelltemperatur 75°C, Befeuchtung Anode und Kathode jeweils 75°C). Man erhält sehr gute Leistungswerte, die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

20

Vergleichsbeispiel 1 (VB1)

Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit mit Gasverteilerstrukturen auf Kathoden- und Anodenseite ($V_{\text{Kathode}} < V_{\text{Anode}}$ / Betrieb mit befeuchteten Gasen)

25 Eine katalysatorbeschichtete Membran (CCM, wie im Beispiel 1 beschrieben) wird in umgekehrter Weise zusammengefügt und verpresst. Auf der Kathodenseite wird die Gasverteilerstruktur Sigracet 30-BC (Gesamtporenvolumen s.o.) und auf der Anodenseite die Gasverteilerstruktur Sigracet 31-BC (Gesamtporenvolumen s.o.) verwendet und die so hergestellte MEE eine PEM-Brennstoffzelle mit einer aktiven Zellfläche von 50 cm² eingebaut. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst. Die Leistungswerte im befeuchteten Betrieb liegen deutlich unter den Werten des erfindungsgemäßen Beispiels.

30

Beispiel 2

Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit mit Gasverteilerstrukturen auf Kathoden- und Anodenseite ($V_{\text{Kathode}} > V_{\text{Anode}}$ / Betrieb mit unbefeuchteten Gasen)

5 Eine katalysatorbeschichtete Membran ("CCM"; Pt-Beladung Anode: 0,2 mg/cm², Pt-Beladung Kathode: 0,4 mg/cm², Membran: Nafion ® 112, Dicke 50 micron, aktive Fläche 50 cm²) wird auf der Kathodenseite mit einem Gasverteilersubstrat des Typs TGP H 060 (Fa. Toray Inc., Japan) kombiniert. Das Gasverteilersubstrat besitzt eine Hydrophobierung von 29,8 Gew.% PTFE, die Schichtdicke der Microlayer liegt nach Calcinierung bei 10 bis 15 micron. Das mit Hilfe der Hg-Porosimetrie bestimmte Gesamtporenvolumen (V_{Kathode}) beträgt im Mittel 1,65 ml/g, die Luftdurchlässigkeit (gemessen mit einem Gurley-Densometer) besitzt einen Wert von 0,6 cm³/cm² s.

15 Auf der Anodenseite wird ebenfalls ein Gasverteilersubstrat des Typs TGP H 060 (Fa. Toray Inc., Japan) mit der gleichen Hydrophobierung von 29,8 Gew.% PTFE verwendet. Zur Herstellung der Microlayer wird jedoch eine Tinte mit reduziertem Gehalt an Porenbildner PEO eingesetzt, so daß ein Gesamtporenvolumen von $V_{\text{Anode}} = 1,15$ ml/g resultiert (gemessen mittels Hg-Porosimetrie). Die Komponenten werden zu einer MEE verpresst, mit Dichtungen versehen und in eine PEM-Brennstoffzelle mit einer aktiven Zellfläche von 50 cm² eingebaut. Die elektrochemische Prüfung erfolgt bei einer Zelltemperatur von 50°C beim Betrieb mit unbefeuchteten Gasen. Man erhält sehr gute
20 Leistungswerte, die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Vergleichsbeispiel 2 (VB2)

Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit mit Gasverteilerstrukturen auf Kathoden- und Anodenseite ($V_{\text{Kathode}} < V_{\text{Anode}}$ / Betrieb mit unbefeuchteten Gasen)

25 Eine katalysatorbeschichtete Membran (CCM, wie im Beispiel 2 beschrieben) wird in umgekehrter Weise zusammengefügt und verpresst. Auf der Kathodenseite wird das Toray-Gasverteilersubstrat mit niedriger Porosität (Gesamtporenvolumen $V = 1,15$ ml/g) und auf der Anodenseite das Toray-Gasverteilersubstrat mit hoher Porosität (Gesamtporenvolumen $V = 1,65$ ml/g) verwendet und die so hergestellte MEE in eine
30 PEM-Brennstoffzelle mit einer aktiven Zellfläche von 50 cm² eingebaut. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefasst. Die Leistungswerte im unbefeuchteten Betrieb liegen deutlich unter den Werten des erfindungsgemäßen Beispiels 2.

Elektrochemische Prüfungen**a) Befeuchteter Betrieb**

Bei den Leistungstests wurde als Anodengas Wasserstoff, als Kathodengas Luft eingesetzt. Die Zelltemperatur betrug 75°C. Befeuchtung Anode = Befeuchtung Kathode = 75°C). Der Druck der Arbeitsgase war 1 bar (absolut). Die Stöchiometrie der Gase war 1,0 (Anode) und 2,0 (Kathode). Die gemessenen Zellspannungen sind beispielhaft für die Stromdichte von 900 mA/cm² in Tabelle 1 zusammengefaßt. Man erkennt, dass die Membran-Elektroden-Einheiten mit der erfindungsgemäßen Anordnung der Gasverteilersubstrate (Porenvolumen $V_{\text{Kathode}} > \text{Porenvolumen } V_{\text{Anode}}$, $Q > 1$) eine deutlich verbesserte elektrische Leistung im Vergleich zum Vergleichsbeispiel ($V_{\text{Kathode}} < V_{\text{Anode}}$, $Q < 1$) liefern.

Tabelle 1:

Vergleich von Zellspannung [mV] und Leistungsdichte [W/cm²] der Membran-Elektroden-Einheiten (PEM-Einzelle, befeuchteter Wasserstoff/Luftbetrieb, Zelltemperatur 75°C, Stromdichte von 900 mA/cm²).

Beispiele	$Q = V_{\text{Kathode}} / V_{\text{Anode}}$	Zellspannung [mV] bei 900 mA/cm ²	Leistungsdichte [W/cm ²]
Beispiel 1	$Q = 1,18$	630	0,567
Vergleichsbeispiel (VB 1)	$Q = 0,85$	470	0,423

b) Unbefeuchteter Betrieb

Bei den Leistungstests wurde als Anodengas Wasserstoff, als Kathodengas Luft eingesetzt. Die Zelltemperatur betrug 50°C. Die Brenngase Wasserstoff und Luft wurden trocken zugeführt. Der Druck der Arbeitsgase war 1 bar (absolut). Die Stöchiometrie
5 der Gase war 1,0 (Anode) und 2,0 (Kathode). Die gemessenen Zellspannungen sind beispielhaft für die Stromdichte von 900 mA/cm² in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Man erkennt, dass die Membran-Elektroden-Einheiten mit der erfindungsgemäßen Anordnung der Gasverteilersubstrate (Porenvolumen $V_{Kathode} > \text{Porenvolumen } V_{Anode}$, $Q > 1$) im unbefeuchteten Betrieb eine deutlich verbesserte elektrische Leistung im Gegensatz zum Vergleichsbeispiel ($V_{Kathode} < V_{Anode}$, $Q < 1$) liefern.
10

Tabelle 2:

Vergleich von Zellspannung [mV] und Leistungsdichte [W/cm²] der Membran-Elektroden-Einheiten (PEM-Einzelle, unbefeuchteter Wasserstoff/Luftbetrieb,
15 Stromdichte von 900 mA/cm²).

Beispiele	$Q = V_{Kathode} / V_{Anode}$	Zellspannung [mV] bei 900 mA/cm ²	Leistungsdichte [W/cm ²]
Beispiel 2	$Q = 1,43$	571	0,514
Vergleichsbeispiel 2 (VB2)	$Q = 0,7$	545	0,491

EPO - Munich
51
05. März 2004

Ansprüche

1. Membran-Elektroden-Einheit für Membran-Brennstoffzellen, enthaltend eine ionenleitende Membran, mindestens eine Anoden-Elektrodenschicht, mindestens eine Kathoden-Elektrodenschicht, mindestens ein auf der Anodenseite angebrachtes Gasverteilersubstrat sowie mindestens ein auf der Kathodenseite angebrachtes Gasverteilersubstrat, wobei das Gasverteilersubstrat auf der Kathodenseite ein höheres Gesamtporenvolumen V als das Gasverteilersubstrat auf der Anodenseite aufweist und gilt:

$$V_{\text{Kathode}} > V_{\text{Anode}} .$$

2. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 1, wobei für den Quotienten Q des Gesamtporenvolumens des Gasverteilersubstrates auf der Kathodenseite (V_{Kathode}) zum Gesamtporenvolumen des Gasverteilersubstrates auf der Anodenseite (V_{Anode}) gilt:

$$Q = V_{\text{Kathode}} / V_{\text{Anode}} > 1$$

3. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 2, wobei die Werte für den Quotienten Q im Bereich von 1,1 bis 2,5, vorzugsweise im Bereich von 1,2 bis 1,5 liegen.

4. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Gesamtporenvolumen des Gasverteilersubstrates auf der Kathodenseite (V_{Kathode}) im Bereich von 1,0 bis 2,5 ml/g und das Gesamtporenvolumen des Gasverteilersubstrates auf der Anodenseite (V_{Anode}) im Bereich von 0,5 bis 2,0 ml/g liegt.

5. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Gasverteilersubstrat auf Anode und/oder Kathode hydrophobiert ist und einen Gehalt an Hydrophobierungsmittel zwischen 5 und 40 Gew. % (bezogen auf das Gesamtgewicht des Substrates) aufweist.

6. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Gasverteilersubstrat auf Anode und/oder Kathode eine Ausgleichsschicht (Microlayer) mit einer Schichtdicke zwischen 5 und 30 micron besitzt.
- 5 7. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Elektroden-schichten auf der ionenleitenden Membran aufgebracht sind und katalytisch aktive, fein verteilte Edelmetalle wie beispielsweise Platin, Palladium, Ruthenium, Gold oder Kombinationen davon enthalten.
- 10 8. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 7, weiterhin enthaltend Dichtungsmaterialien und gegebenenfalls Verstärkungsmaterialien zur gasdichten Abdichtung beim Einbau in Membran-Brennstoffzellenstapel.
- 15 9. Membran-Brennstoffzellenstapel, enthaltend Membran-Elektroden-Einheiten nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
10. Verwendung der Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 7 für den Betrieb von Membran-Brennstoffzellenstapeln mit befeuchteten oder unbefeuchteten Gasen.

05. März 2004

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Membran-Elektroden-Einheiten (MEEs) für Membran-Brennstoffzellen. Die Produkte enthalten zwei verschiedene Gasverteilersubstrate auf der Anoden- und Kathodenseite, die unterschiedliche Porositäten (bzw. ein unterschiedliches Porenvolumen V) aufweisen. Dabei besitzt das Gasverteilersubstrat auf der Kathodenseite ein höheres Gesamtporenvolumen als das Gasverteilersubstrat auf der Anodenseite, so dass gilt $V_{\text{Kathode}} > V_{\text{Anode}}$.

Solche Membran-Elektroden-Einheiten zeigen eine verbesserte Leistung und sind für den Einsatz in Membranbrennstoffzellen, insbesondere in PEM-Brennstoffzellenstacks geeignet, die mit befeuchteten oder unbefeuchteten Arbeitsgasen (Wasserstoff, Reformatgas oder Luft) betrieben werden.

